

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—34655

⑮ Int. Cl.³

C 07 C 49/587

A 61 K 7/46

C 07 C 45/61

識別記号

庁内整理番号

7824—4H

6755—4C

⑯ 公開 昭和56年(1981)4月6日

発明の数 3

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑰ 3—メチル—シクロヘキサデカン—5—エン—

1—オン、その製法及び利用

⑱ 特 願 昭55—116535

⑲ 出 願 昭55(1980)8月26日

優先権主張 ⑳ 1979年8月28日㉑ 西ドイツ (DE)㉒ P2934683.6

㉓ 発 明 者 クルト・パウアー

ドイツ連邦共和国デー3450ホルツミンデン・コルベイブリック 41

㉔ 発 明 者 アルフレッド・ケルバー

ドイツ連邦共和国デー3450ホルツミンデン・ビスマルクシュト

ラーセ4

㉕ 発 明 者 エゴン・エルケルス

ドイツ連邦共和国デー3454ペー
フエルン・ロートドルンシュト
ラーセ15

㉖ 発 明 者 カルル・ハインツ・ボルク

ドイツ連邦共和国デー3450ホル
ツミンデン・ベルクブリック17

㉗ 出 願 人 ハーマン・ウント・ライマー・

ゲゼルシャフト・ミット・ベシ
ユレンクテル・ハフツング
ドイツ連邦共和国ホルツミンデ
ン(番地なし)

㉘ 代 理 人 弁理士 小田島平吉

明 細 書

1 発明の名称

3—メチル—シクロヘキサデカン—5—

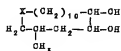
エン—1—オン、その製法及び利用

2 特許請求の範囲

1 3—メチル—シクロヘキサデカン—5—エン

1—オン、

2 一般式



〔式中、Xはケト基又はケタール基を意味す〕

の化合物を、水酢酸中臭化水素酸の溶液でプロム
アセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を重
鉛粉末で処理することにより3—メチル—シクロ
ヘキサデカン—5—エン—1—オンに転化する、3
—メチル—シクロヘキサデカン—5—エン—1—オ

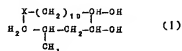
ンの製造法。

3 3—メチル—シクロヘキサデカン—5—エン

—1—オンを芳香族物質として使用すること、

3 発明の詳細な説明

本発明は、3—メチル—シクロヘキサデカン—5—
エン—1—オン及びその製造法に関する。本方
法は、一般式



〔式中、Xはケト基又はケタール基を意味す〕

の化合物を、水酢酸中臭化水素酸の溶液でプロム
アセトキシ化合物に転化し、及びこの化合物を重
鉛粉末で処理することにより3—メチル—シクロ
ヘキサデカン—5—エン—1—オンに転化する、こ
とが特色である。

更に、本発明は3-メチルシクロヘキサク-5-エン-1-オンの芳香物質としての使用法に関する。

一般式Ⅰの可能な化合物は、4-メチル-6-オキシシクロヘキサダカン-1,2-ジオール及び対応するケタール例えばジメタケタール、ジエタケタール及び好ましくはエチレンケタールである。オキシ化合物のケタールを与える反応は、Tetrahedron 20, 2601 (1964)から公知の条件下に行なわれる。

式Ⅱの化合物は次の方法で製造することができる：

ドデカンジオン酸を公知の方法で半エステルクロライドに転化する。この半エステルクロライドをフリーアル・クラフト触媒の存在下にジメタケタールと反応させて3-メチル-5-オキソヘキサダク-2-エンジオン酸ジエチルエ

- 3 -

本発明による3-メチルシクロヘキサク-5-エン-1-オンは、ジャコウ臭の非常に天然のジャコウに似た偶子の香臭、即ちジャコウシカからのアルコールによる抽出物に似た香臭を有する有用な芳香物質である。それ故にこの物質は、ジャコウ臭の代替物を調製するための成分として用いるのに特に適当である。更に、その保持力（持続性）は、この目的に従来使用されているムスコニよりもかなり高い。

本発明による化合物は、全重量に対して例えば0.01~2.5重量部の量で、芳香物質組成物の他の芳香物質と混合して使用される。

本発明による化合物は、その調和した芳香臭及びその有利な技術的な性質例えば保持力（持続性）及び侵略的な媒体に対する安定性が故に、適用分野が異常のほど広い。それは、非常に多量の製品、例えば高品質化粧品、精製芳香製品例えば抽出物、

- 5 -

テル及び3-メチル-5-オキソヘキサダク-5-エンジオン酸エチルエステルの異性体混合物を製造する。このエステル混合物を、ウネニツケルの存在下に水素化することによつて3-メチル-5-ジアルコキシ-又は3-メチル-5-アルキレンジオキシヘキサダカンジオン酸エチルエステルに転化し、及び続いてp-トルエンホルン酸の存在下に低級の一価又は二価のアルコールとのケタールの生成によりオキシ基をマスキングする。このヘキサダカンジオン酸ジエステルのアシロイン縮合及びアシロインの水素化アルミニウムリチウムでの反応は、Ⅱがケタール基を脱す式Ⅰの化合物を製造する。このケタールは、酸で加水分解により、対応するケトン、即ちⅡがケト基を脱す式Ⅰの化合物に転化することができる。ケトン及びケタールの双方は、本発明の製造法に使用しうる。

- 4 -

石けん、デオドラント・スプレー、シヤンブー及びバブル・バス (bubble bath)、及び洗剤に対する芳香組成物に用いるのに適当である。

実施例 1

4-メチル-6-エチレンジオキシシクロヘキサダカン-1,2-ジオール 7.6 g (0.23 mol) を、窒素下に2.4時間水浴中で水素化の3.0当量溶液 40.0 ml と共に攪拌し、次いで混合物を3時間65℃に暖めた。無水酢酸 8.0 g を添加した後、混合物を更に3時間65℃に暖めた。冷却後、過剰な水化水素酸を水 1.5 l 中で酢酸ナトリウム 1.8 g で中和した。次いで反応混合物を石油エーテルで抽出した。石油エーテルを留去した後、2-アセトキシ-4-メチル-6-オキシシクロヘキサダク-1-イルブロマイド及び1.6-アセトキシ-3-メチル-5-オキシシクロヘキサダク-1-イルブロマイドの混合物 8.3 g

- 6 -

を得た。

この混合物を、更に精製することなしに無水メタノール650mlに溶解し、亜鉛粉末60gを添加した後混合物を攪拌しながら12時間連続温度に加熱した。メタノールを留去した後、残渣を石油エーテル中に入れ、混合物を過濾した。残渣を最初に酢酸で洗浄し、次いで酸がなくなるまで水洗した。酢酸を留去した後に残存する残渣を分留に供した。沸点155～157℃/2ミリバールを有する3-メチルシクロヘキサデカ-5-エン-1-オンのシス/トランス混合物65gを得た。

出発物質として用いる4-メチル-6-エチレンジオキシシクロヘキサデカ-1,2-ジオールは次の方法で製造した：

α,ω-ドデカジオン酸のモノエチルエステルモノ酢クロライド2765g(1モル)及び

-7-

た。3-メチル-5-オキソヘキサデカジオン酢ジエチルエステル(沸点25℃)186gを得た。

3-メチル-5-オキソヘキサデカジオン酢ジエチルエステル186gを、水分離器の存在下に、エチレンジリコール250ml及びベンゼン65ml中ドートルエンスルホン酸1gと共に連続温度まで加熱した。16時間後、更なる水は留出しなくなった。ベンゼン酢酸を中性になるまで洗浄し、過剰のエチレンジリコールを除去した。溶媒の除去後に得られる粗生成物219gは、ガスクロマトグラフイーによると、84%程度まで3-メチル-5-エチレンジオキシヘキサデカジオン酢ジエチルエステル(沸点219℃/0.94ミリバール)からなつた。

このエステルのキシレン200ml中201.2g(0.486モル)を、連続温度下に5時間に亘り

-9-

β,β'-ジメタクリル酸エチル128g(1モル)

の混合物を、塩化メチレン300ml中塩化アルミニウム399g(299モル)の懸濁液に、30～35℃で1.5時間に亘り断々に添加した。この添加の完了後、反応混合物を3時間45～50℃に暖めた。次いでこれを水で加水分解し、反応生成物を塩化メチレン抽出した。溶媒の留去後、粗生成物370.4gを得た。

これ粗生成物をメタノールから回収再結晶した後、3-メチル-5-オキソヘキサデカ-2-エンジオン酢ジエチルエーテル(沸点：58～59℃)181.1gを得た。

5-メチル-5-オキソヘキサデカ-2-エンジオン酢ジエチルエステル191.1g(0.52g)をメタノール1250mlに溶解し、クオニツケルの添加後20℃及び水素圧40.5バールで水素化した。生成物の別後、メタノールを留去し

-8-

キシレン366ml中ナトリウム40.89gの懸濁液に断々に添加した。

混合物を冷却した後、キシレン1100ml中酢酸108gを断々に添加した。次いで反応混合物を中性になるまで水洗し、酢酸を留去した。残渣の蒸留後、沸点185～190℃/0.5ミリバールを有する2-ヒドロキシ-4-メチル-6-エチレンジオキシシクロヘキサデカ-1-オン及び16-ヒドロキシ-3-メチル-5-エチレンジオキシシクロヘキサデカ-1-オンの異性体混合物123.5gを得た。

この異性体混合物78gをエーテル200mlに溶解し、水冷しながら50分間に亘り、エーテル100ml中水素化アルミニウム20gの懸濁液に断々に添加した。次いで混合物を10時間連続温度まで加熱した。次いで過剰の水素化アルミニウムを含水エーテルで分解し、反応混合物を中性に

-10-

なるまで水沈した。析出の固去後、4-メチル-
6-エチレンジオキシシクロヘキサジエン
1, 2-ジオール78%を粘稠な油として得た。
これは高真空中に蒸留しても分凝した。

実施例 2

次の成分を混合することによって花の芳香臭の
組成物を調製した：

エバーニル(Evernyl) [ルーレーベルランド社 (Messrs. Roure-Bertrand) の市販品]	5
2, 6, 10-トリメチル-9-ウンデセン-1-アル	3
ウンデカラクトン、フタル酸ジエチル中10%	5
酢酸リナリル	60
酢酸ゲラニル	55
フェニルアセトアルデヒド、フタル酸ジエチル中50%	5
ローズ・オキシド、フタル酸ジエチル中10%	5
1-シトロネロール	30
ゲラニオール	20

- 1 1 -

ジャコウケトン	20
サリチル	15

840
(原液)

3-メチルシクロヘキサデカ-5-エン-1-
オン30重量部の添加は、残留芳香臭(after
scent)に特に優れており且つ組成物の優しい調
子を補助する催香性の暖かい天然ジャコウ調を組
成物に付与した。

特許出願人 ハーマン・ウント・ワイマー・
ゲゼルシャフト・ミット・
ベシユレンクテル・ハフツング

代 理 人 井 堀 士 小 田 島 平 吉

ローズ油	5
アフリカン・グラニウム油	20
フェニルエチルアルコール	50
フェニル酢酸ゲラニルエステル	10
酢酸ベンジル	30
メチルジヒドロジャスモネート	150
メロカン・ジャスミン純物質	2
4-(4-ヒドロキシ-4-メチル-フェニル)-	
5-シクロヘキサカルボキサルテヒド	100
α-メチル-5, 4-メチレンジオキシ-	
ヒドロキシナムアルデヒド	10
γ-イラルデイン	50
ステラツクス油	
サリチル酸ベンジル	
酢酸ベチメル	
イースト・インディアン・サンダルウッド油 (East Indian sandelwood Oil)	50

- 1 2 -